

特開平10-25327

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/42	NDX		C 0 8 G 18/42	NDX
18/48	NEA		18/48	NEA
C 0 8 J 9/02	CFF		C 0 8 J 9/02	CFF
// H 0 4 R 7/18			H 0 4 R 7/18	
(C 0 8 G 18/42				

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-33087

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月31日

(31) 優先権主張番号 特願平8-140850

(32) 優先日 平8(1996) 5月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000119232

株式会社イノアックコーポレーション

愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4号

(72) 発明者 藤田 直志

愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式会社イノアックコーポレーション安城事業所内

(72) 発明者 鈴木 実

愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式会社イノアックコーポレーション安城事業所内

(74) 代理人 弁理士 小島 清路

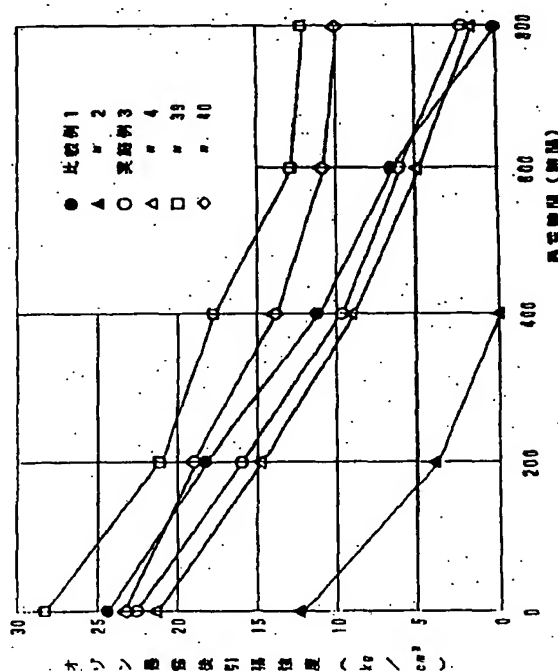
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンフォーム及びそれを用いたスピーカエッジ

(57) 【要約】

【課題】 耐湿熱老化性、耐オゾン劣化性等の良好な軟質ポリウレタンフォーム、及びこのフォームを用いた防水性等に優れるスピーカエッジを提供する。

【解決手段】 ポリオールとして、炭素数5以上の長鎖のアルキレングリコールのアジベート等のポリエーテルポリオールとの相溶性に優れるポリエステルポリオールなどを使用し、これに発泡剤、触媒、整泡剤等を配合したポリオール成分と、ポリイソシアネートとを反応させて耐湿熱老化性及び耐オゾン劣化性等の良好な軟質ポリウレタンフォームを得る。また、特定の芳香族第2級アミン系化合物、末端単官能性化合物及び紫外線吸収剤を配合し、より耐オゾン劣化性及び耐候性に優れた軟質フォームを得る。更に、この軟質フォームからなり、圧縮成形等による強度、伸びの低下が小さく、特に、優れた防水性、耐候性等を併せ有するスピーカエッジを得る。



Applicants: Takahiro Tanaka
 Title: Low Air-Permeability Flexible
 Polyurethane Foam Block, and...
 U.S. Serial No. not yet known
 Filed: July 23, 2003
 Exhibit 12

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイソシアネート及びポリオール成分を含有する組成物を反応させて得られるポリウレタンフォームにおいて、上記ポリオール成分は、エステル結合の間に、(1) 炭素数5以上の炭化水素基及び(2) 合計数が5以上の炭素原子とヘテロ原子とからなる骨格に水素原子が結合した基のうちの少なくとも一方を有するポリエステルポリオールと、ポリエーテルポリオールとを含有することを特徴とする軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項2】 上記ポリエステルポリオールと、上記ポリエーテルポリオールとの合計量を100重量%とした場合に、上記ポリエステルポリオールは50重量%以下である請求項1記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項3】 上記ポリオール成分は、一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物を含有する請求項1又は2記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項4】 上記ポリオール成分は、2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールを含有する請求項1乃至3のいずれか1項に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項5】 ポリイソシアネート及びポリオール成分を含有する組成物を反応させて得られるポリウレタンフォームにおいて、上記ポリオール成分は、一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物及び2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールのうちの少なくとも一方と、ポリエーテルポリオールとを含有することを特徴とする軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項6】 上記ポリオール成分は、ポリマーポリオールを含有する請求項1乃至5のいずれか1項に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項7】 上記組成物は、上記ポリオール成分に含まれるポリオールを100重量部とした場合に、1~25重量部の芳香族第2級アミン系化合物を含有する請求項1乃至6のいずれか1項に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項8】 上記組成物は、一端又は中間部に、(1) 炭素数5以上の炭化水素基及び(2) 合計数が5以上の炭素原子とヘテロ原子とからなる骨格に水素原子が結合した基のうちの少なくとも一方を有し、他端に、上記ポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基と反応する1個の活性基、若しくは上記ポリオール成分中のポリオールに含まれる活性水素基と反応する1個の活性基（これらの活性基は分子鎖の末端の炭素原子又は該末端の炭素原子の隣の炭素原子に結合している。）を有する末端単官能性化合物を含有する請求項1乃至7のいずれか1項に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか1項に記載の軟質ポリウレタンフォームからなることを特徴とするス

ピーカエッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、加水分解し難く、且つオゾンに晒した場合に引張強度等の低下の小さい軟質ポリウレタンフォーム（以下、「軟質フォーム」という。）に関する。また、本発明は、引張強度、伸び等の物性がより向上し、加えて紫外線等による劣化が生じ難く、且つ適度な通気性を有し、成形性が良好であって、優れた防水性を有する軟質フォームに関する。更に、本発明は、これら種々の性能に優れた軟質フォームからなるスピーカエッジに関する。また、本発明の軟質フォームは、スピーカエッジの他、ハードディスク装置用の防音材、ダンピング材、各種プリンタのロール及びトナーカートリッジ等のシール材など、広範囲の用途において使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 軟質フォームには、ポリエステルポリオールを使用して得られるフォーム（以下、「エステル系フォーム」という。）と、ポリエーテルポリオールを使用して得られるフォーム（以下、「エーテル系フォーム」という。）の2種類がある。これらのフォームの特性は、使用するポリオールの影響を強く受け、ポリオールの分子構造、フォームの分子間凝集力の相違などによって、その機械的、化学的特性が基本的に異なる。

【0003】 エステル系フォームは、セルが細かく、優れた外観を有し、引張強度、伸び等が大きく、特に、圧縮成形後の伸びは、エーテル系フォームに比べ非常に優れている。また、エステル系フォームは、耐油性、耐溶剤性にも優れ、化学的に安定であり、耐熱性、耐候性も良好である。しかし、エステル系フォームは、フォーム生成に使用されるポリエステルポリオールに起因する、エステル結合の加水分解による強度低下という大きな問題点を有している。以下、この加水分解が抑えられることを耐湿熱老化性という。更に、エステル系フォームは、ヒステリシスロスがやや大きく緩衝材としての用途には適さない。

【0004】 一方、エーテル系フォームは、加水分解という点では、エステル系フォームに比べ、非常に優れている。また、柔軟性、復元性等も良好である。しかし、耐油性、耐溶剤性等はエステル系フォームに比べて劣る。また、通気性の非常に低いものは得られ難く、引張強度、伸び等も小さく、特に、圧縮成形による強度及び伸びの低下が大きい。更に、オゾンに晒された場合の劣化についても、エステル系フォームに比べて相当に劣っている。そのため、加水分解し難く、耐湿熱老化性に優れるとの長所はあるものの、多くの用途において、実際にはエステル系フォームが用いられているのが現状である。以下、上記のオゾンによる劣化が抑えられることを耐オゾン劣化性という。更に、エーテル系フォームは、

紫外線等による劣化（以下、この紫外線等による劣化が抑えられることを耐候性という。）についてもエステル系フォームに比べ劣っている。

【0005】また、本来、軟質フォームは多孔質であって、エステル系フォーム、エーテル系フォームいずれも、たとえ加熱圧縮しても所要の防水性を得ることはできない。この防水性の問題を解決するため、以下の方法が提案されている。

①軟質フォームの表面に防水性の皮膜を設ける。

②軟質フォームにフッ素樹脂のエマルジョンを含浸し、乾燥させて水を除去し、撥水性のフォームとする。

【0006】しかし、①の方法では、多くの微細孔が開く軟質フォームの表面に、透水性のない均質な被膜を形成することは困難である。また、被膜を形成する素材は耐熱性の低いものが多く、加熱圧縮時に被膜が軟化、熔融し、破壊されてしまうことがある。更に、この方法ではコストが高くなる。一方、②の方法では、防水性を高めるため、通気性を低くした軟質フォームに、フッ素樹脂のエマルジョンを均一に含浸させることはかなり難しい。また、含浸させることができたとしても、フォームから水分を完全に除去することは困難であり、防水性が不均質になり易い。更に、フッ素樹脂のエマルジョンは非常に高価であり、得られるフォームが高価なものになるという問題もある。

【0007】また、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとを併用し、エステル系フォームとエーテル系フォームの長所を併せ有するフォームを開発することも試みられている。しかし、汎用の両ポリオールでは相溶性に劣り、通常、ポリエステルポリオールを少なくとも50重量%を越え、特に80重量%以上にしないと、均一に混合することはできず、相分離を生じて、正常なフォームを得ることはできない。しかし、ポリエステルポリオールを上記のように大量に配合した場合、物性等のバランスのよいフォームを得ることができない。

【0008】尚、ポリエーテルポリオールにエステル結合を導入し、このポリオールを使用することにより、フォームの特性を向上させようとの試みがなされている。また、含リンポリエステルポリオール等、特殊なポリオールを用い、これに特定の整泡剤等を組み合わせて反応させる方法、水酸基末端プレポリマー、イソシアネート末端プレポリマーを使用する方法なども提案されている。更に、モールド成形によってポリ塩化ビニル等からなる表皮にフォームを接合する技術分野においても、特定のポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの併用が提案されている。

【0009】しかし、これらはセル膜のないフィルターフォーム（特公昭52-35077号公報及び特開昭55-27315号公報等）及び半硬質フォーム（特公平3-26694号公報及び特開昭62-148516号公報等）など、限られた分野において実施されているに

すぎず、一般の軟質フォームの技術分野においては実用化されていない。また、上記のポリエーテルポリオールにエステル結合を導入した特定のポリエステルポリオールは、これらを生成させるための工程が複雑であって、高価でもあり、単独で使用した場合、フォームの特性を大きく変化させることができない。更に、得られるフォーム中に導入されるエステル基の濃度が低く、フォームの物性等を十分に向上させることもできない。

【0010】軟質フォームは多くの用途において使用されているが、特に、エステル系フォームは従来よりスピーカエッジの素材として多用されている。スピーカは、コーン紙、このコーン紙に接続され、コーン紙を駆動するためのボイスコイル、このボイスコイルを駆動するためのマグネット、及びこのマグネットを固定するためのフレームにより構成されている。そして、スピーカエッジとは、コーン紙とフレームとを接続し、コーン紙の自由な振動を可能にするための部材である。現在、この部材としては、軟質フォームをプレス成形したもの、ファブリックに樹脂を含浸させ、それを熱成形したもの、或いはゴム又は熱可塑性樹脂のシートを成形したもの等が使用されている。

【0011】このスピーカエッジには、

①コーン紙の自由な振動を妨げない程度の柔軟性を有すること、

②コーン紙を所定の位置に保持し、ボイスコイルとマグネットのフレームとの接触を防止し、且つリニアな振動を維持するため、縦方向には柔軟であって、横方向では、スピーカコーンとボイスコイルの重量を支えるための剛性を有すること、

③スピーカボックス内と外部とを遮音し、音の回斥作用を減じ、低温域の音圧を向上させ、スピーカの再生音の音質を改善するため、通気性が低いこと、等の各種の機能が要求されている。

【0012】そして、スピーカエッジの素材としては、これまで主としてエステル系フォームが使用されてきた。このスピーカエッジは、通常、軟質スラブフォームから厚さ10mm程度のシートを切り出し、これを200℃程度に調温された成形機によって圧縮成形して得られ、コーン紙とフレームとに接合して使用される。軟質フォームからなるスピーカエッジは、上記の各種機能を有し、また他の素材よりなるスピーカエッジに比べ、下記の長所がある。

【0013】①軽量、且つ柔軟であるため小口径スピーカに使用した場合に、再生能率が低下しない。また、エッジ部よりの音の発生が少ないため、ノイズの少ない良質な再生音が得られる。

②立体的な成形が可能であり、幅広い振幅に対応することができる。

③材料自体の伸縮性が優れているため、大音量の再生時にエッジのクリープによる音質の劣化が少ない。同時に

低音域の大出力時にもコーン紙が追従することができ、比較的小口径のスピーカであっても、大音量が得られる。

④圧縮成形時の圧縮倍率によって、硬度、強度等を容易に変えることができる。また、圧縮倍率を変えることにより、各部材の重量、その他のばらつきにより生じる最低共振周波数を調整することができる。

⑤原材料及び圧縮成形に多くのコストを要しない。

【0014】しかし、近年、自動車にオーディオシステムが搭載されるようになり、より長期の耐久性が強く求められるようになった。特に、このところ自動車のドアトリムにスピーカを設置したドア構造の採用が増加しているが、ドアトリムと外板の間からは雨水等の水分が侵入することにより、想像以上に内部の湿度は高くなっている。そのため、本来、多孔質な素材である軟質フォームでは、エステル系、エーテル系いずれも、たとえ加熱圧縮しても所要の防水性を有するスピーカエッジとすることはできない。また、エステル系フォームからなるスピーカエッジを使用した場合は、その湿熱劣化が大きな問題になることが明らかとなってきた。更に、耐候性の観点から、エステル系フォームからなるスピーカエッジを使用したスピーカであっても、直射日光を受け易い自動車の後部トレイに設置するタイプの車載用としては使用できないとの問題もある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するものであり、ポリエーテルポリオールとの相溶性のよい、特定のポリエステルポリオールを使用することにより、特に、その配合量が50重量%以下であっても、相溶性に優れ、耐湿熱老化性と耐オゾン劣化性とが相当に改善された軟質フォーム及びそれを用いたスピーカエッジを提供することを課題とする。また、本発明は、特定の芳香族第2級アミン系化合物を配合することにより、耐オゾン劣化性がより向上した軟質フォーム及びそれを用いたスピーカエッジ、並びに特定の末端単官能性化合物を配合することにより、止水性が改良された軟質フォーム及びそれを用いたスピーカエッジを提供することを課題とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】第1発明の軟質フォームは、ポリイソシアネート及びポリオール成分を含有する組成物を反応させて得られるポリウレタンフォームにおいて、上記ポリオール成分は、エステル結合の間に、
(1)炭素数5以上の炭化水素基及び(2)合計数が5以上の炭素原子とヘテロ原子とからなる骨格に水素原子が結合した基のうちの少なくとも一方を有するポリエステルポリオールと、ポリエーテルポリオールとを含有することを特徴とする。

【0017】また、第5発明の軟質フォームは、ポリイソシアネート及びポリオール成分を含有する組成物を反

応させて得られるポリウレタンフォームにおいて、上記ポリオール成分は、一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物及び2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールのうちの少なくとも一方と、ポリエーテルポリオールとを含有することを特徴とする。

【0018】上記「ポリオール成分」には、各種のポリオールの他、発泡剤、触媒、整泡剤等が含有されている。また、上記「組成物」には、必要に応じて第7発明の芳香族第2級アミン系化合物、及び第8発明の末端単官能性化合物などを配合することができる。発泡剤としては水が主に使用されるが、発熱の抑制等を目的としてジクロルメタン等を併用することもできる。触媒としては、通常、アミン系触媒、特に3級アミンと、スタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート等の有機錫化合物とを併用する。また、整泡剤としては、汎用のジメチルポリシロキサンとポリエーテルとのブロック共重合体等を使用することができる。この他、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、カーボンブラック等の導電性物質、着色剤及び各種充填剤等を配合してもよい。

【0019】上記「ポリイソシアネート」としては、一般に軟質フォームの製造に使用されるものを特に制限されることなく用いることができる。例えばトルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)及びTDIとMDIとの混合物、又はTDI、MDI等の変性物などを使用することができる。この他、ポリメリックMDI、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TODI)、パラフェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)及びテトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネートを用いることができる。また、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添XDI(H₁₂XDI)、水添MDI(H₁₂MDI)、イソホロレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート及びリレンジイソシアネート(LDI)等の脂肪族系又は脂環族系ポリイソシアネートを使用することもできる。

【0020】ポリオール成分に含まれるポリオールとしては、エステル結合の間に、「(1)炭素数5以上の炭化水素基」及び「(2)合計数が5以上の炭素原子とヘテロ原子とからなる骨格に水素原子が結合した基」(以下、「ヘテロ原子含有基」という。)のうちの少なくとも一方を有するポリエステルポリオール(以下、「長鎖ポリエステルポリオール」という。)と「ポリエーテルポリオール」とを併用する。

【0021】長鎖ポリエステルポリオールは、従来の短鎖の炭化水素基を有するポリエステルポリオールに比べてポリエーテルポリオールとの相溶性に優れ、たとえこの長鎖ポリエステルポリオールがポリオール全量中50

10

20

30

40

50

重量%以下であっても、反応は何ら問題なく進み、良好な品質の軟質フォームを得ることができる。尚、上記の炭化水素基及びヘテロ原子含有基を構成する骨格は、直鎖状であってもよいし、分岐したものであってもよい。また、長鎖ポリエステルポリオールのエステル結合の間のすべての炭化水素基の炭素数及びヘテロ原子含有基の炭素原子とヘテロ原子との合計数が5以上である必要はない。この長鎖の基がエステル結合の間の炭化水素基及びヘテロ原子含有基の総数の1/3以上、好ましくは1/2以上であれば、特に発泡反応過程においてポリエーテルポリオールとの相溶性に優れた長鎖ポリエステルポリオールとすることができる。

【0022】長鎖ポリエステルポリオールの配合量は、耐湿熱老化性の点からは、むしろ第2発明のように50重量%以下であることが好ましい。配合量が50重量%以下であれば、エーテル系フォームの耐湿熱老化性と同等以上の優れた特性の軟質フォームを得ることができる。

【0023】長鎖ポリエステルポリオールは、炭素数5以上の炭化水素基を有する多価アルコール（以下、「長鎖多価アルコール」という。）と、炭素数4以下の炭化水素基を有する二塩基酸（以下、「短鎖二塩基酸」という。）との縮合反応によって得ることができる。また、炭素数4以下の炭化水素基を有する多価アルコール（以下、「短鎖多価アルコール」という。）と、炭素数5以上の炭化水素基を有する二塩基酸（以下、「長鎖二塩基酸」という。）との縮合反応によって得ることもできる。更に、長鎖多価アルコールと長鎖二塩基酸とを反応させて調製することもでき、この場合、ポリエーテルポリオールとの相溶性により優れた長鎖ポリエステルポリオールが得られる。また、炭素数5以上の炭化水素基を有する環状化合物の開環重合によって生成させることもでき、長鎖多価アルコールを利用したポリカーボネートポリオール等も長鎖ポリエステルポリオールとして使用することができる。

【0024】長鎖多価アルコールとしては、メチルペンタンジオール（炭素数；6）、ペンタンジオール（炭素数；5）、トリメチロールプロパン（炭素数；6）、ヘキサジオール（炭素数；6）、ネオペンチルグリコール（炭素数；5）、トリメチルヘキサジオール（炭素数；9）、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール（炭素数；6）、1, 9-ノナンジオール（炭素数；9）、メチル-1, 8-オクタンジオール（炭素数；9）及びシクロヘキサジメタノール（炭素数；6）等を使用することができる。また、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）、ダイマージオール（炭素数；36）、或いはグリセリンのリシノール酸エステルを主成分とするひまし油（炭素数； $18 \times 3 + 3$ ）等を用いることもできる。

【0025】長鎖二塩基酸としては、アゼライン酸（炭

素数；7）、セバチン酸（炭素数；8）、ドデカン二酸（炭素数；10）等の脂肪族系のものを使用することができる。また、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸（以上、いずれも炭素数は6）等の芳香族系のもの、シクロヘキサジカルボン酸（炭素数；6）等の脂環族系のもの、或いは上記のダイマー酸等を用いることもできる。長鎖ポリエステルポリオールは、これらの長鎖多価アルコール及び長鎖二塩基酸を、それぞれ1種又は2種以上使用して、或いは短鎖の多価アルコール又は二塩基酸を用いて、脱水縮合反応によって生成させることができる。更に、炭素数5以上の炭化水素基を有する環状化合物であるメチルバレロラクトン（炭素数；5）、カプロラクトン（炭素数；5）等のラクトンを開環重合させることによって長鎖ポリエステルポリオールを得ることもできる。

【0026】尚、上記のダイマージオールは、乾性油、半乾性油等を精製して得られる植物性脂肪酸等の炭素数18の不飽和脂肪酸の熱重合によって生成するダイマー酸を水添することによって得られ、主に炭素数36の脂肪族又は脂環式ジオールである。このダイマージオール又はダイマー酸のように炭素数の非常に多いアルコール又は酸を使用すれば、ポリエーテルポリオールとの相溶性により優れた長鎖ポリエステルポリオールが得られるため特に好ましい。また、ダイマージオール及びダイマー酸を、他の長鎖又は短鎖の多価アルコール或いは二塩基酸と併用してもよい。この場合、ダイマージオール及びダイマー酸を、多価アルコール或いは二塩基酸の全量の10重量%以上とすれば、十分に相溶性に優れた長鎖ポリエステルポリオールを得ることができる。

【0027】また、長鎖ポリエステルポリオールはヘテロ原子含有基を有する長鎖多価アルコール或いは長鎖二塩基酸を用いて調製することもできる。ヘテロ原子含有基に含まれるヘテロ原子としては、O、S及びN等が挙げられる。このような基は、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等を用いることによって形成される。ジエチレングリコールであれば、エステル結合の間に $-CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-$ なる基（炭素原子と酸素原子の合計数；5）を有する長鎖ポリエステルポリオールが得られる。

【0028】長鎖ポリエステルポリオールにおいて、2官能のアルコールを使用した場合は、伸びは向上するものの、硬さは改善されない。しかし、トリメチロールプロパンのような3官能のアルコールを使用した場合は、伸び、硬さともに向上する。このようにその機能に差異はあるものの、2～4官能の多価アルコールを使用した長鎖ポリエステルポリオールは軟質フォームに適しており、要求されるフォームの特性に応じて官能数を適宜選択すればよい。尚、5官能以上の多価アルコールを用いた場合は、フォームが硬くなりすぎるため、そのような多官能の多価アルコールは軟質フォーム用としては適さ

ない。

【0029】また、多価アルコールの1官能当たりの分子量は400~2000程度が適当である。更に、得られる長鎖ポリエステルポリオールは、800~6000の範囲が好ましく、その水酸基価は40~120mg KOH/g程度が好ましい。長鎖ポリエステルポリオールの分子量が800以下(水酸基価が120mg KOH/g以上)の場合、フォーム生成時の架橋密度が高くなりすぎて硬いフォームとなる。また、分子量が6000以上(水酸基価が40mg KOH/g以下)の場合、長鎖ポリエステルポリオールの粘度が高くなりすぎて取り扱い難くなる。

【0030】本発明では、ポリエステルポリオールとして、長鎖ポリエステルポリオールの他に、エステル結合の間に炭素数4以下の炭化水素基を有するポリエステルポリオールを併用することもできる。この短鎖の炭化水素基を有するポリエステルポリオールとしては、通常、軟質フォームの製造において用いられるものを使用することができる。この短鎖のポリエステルポリオールは、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの良好な相溶性が妨げられない範囲で使用することができる。その量比は、長鎖ポリエステルポリオールと、この短鎖のポリエステルポリオールとの合計量を100重量%とした場合に、70重量%以下とすることが好ましい。

【0031】短鎖のポリエステルポリオールとしては、以下の多価アルコールと二塩基酸との縮合反応によって得られるものなどを使用することができる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール等の2価アルコールを使用することができる。また、二塩基酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等を用いることができる。

【0032】また、長鎖ポリエステルポリオールと併用される上記「ポリエーテルポリオール」としては、2個以上の活性水素を有する出発物質に、アルキレンオキシドをランダム又はブロック状に付加重合したものを使用することができる。この出発物質としては、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、及びエチレンジアミン、トリレンジアミン等のアミン類が挙げられる。更に、前記のPTMG等を使用することもでき、これらはエーテル結合を有している。また、上記の各種のポリオールの変性体等を用いることもできる。アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド、 α -メチルトリメチレンオキシド、3,3'-ジメチルトリメチレンオキシド等が挙げられる。

【0033】長鎖ポリエステルポリオールは、特に発泡

反応過程においてポリエーテルポリオールとの十分な相溶性を有するが、より相溶性を高めるため、第3発明のように、「一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物」を併用することもできる。このようなポリオールの代表的なものとして、ポリエステルポリエーテルポリオールが挙げられる。また、イソシアネートとの反応を利用して、分子内にエステル基を導入したもの、末端に水酸基或いはイソシアネート基を有するプレポリマーを利用した組成物等のウレタン変性ポリオールを用いることもできる。この一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物は、その分子内にポリエステル部分とポリエーテル部分とを有しており、その相溶化剤のような作用によって、長鎖ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの相溶性が更に向上する。

【0034】また、本発明では、第4発明のように、2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールを併用することによっても、相溶性を高めることができる。この「2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオール」としては、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール等と、アジピン酸等が縮合して得られるポリオールなどが挙げられる。これら一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物及び2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールは、ポリオールの全量を100重量%とした場合に、30重量%以下程度の量比で使用することが好ましい。

【0035】この2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールの使用によって、相溶性が向上する理由は明らかではない。末端の水酸基又はエステル基の隣の炭素原子に、水素原子よりもメチル基等の短鎖のアルキル基が結合しているほうが極性及び水素結合がやや弱まり、ポリエーテルポリオールとの相溶性が向上することも一因と考えられる。また、立体障害により、ポリオールとしての反応性が低下し、ポリエーテルポリオールの活性により近いものとなって、泡の生成から泡の安定、成長、及び樹脂化の各過程において、エステル系とエーテル系のポリオールの反応が同程度の速度で進行し、エステル系フォームとエーテル系フォームとが同様に生成することも考えられる。それによって両フォームが均一層をなすか、又はその分散度が高くなり、エステル系フォームとエーテル系フォームとがミクロに微細に分散された軟質フォームが形成されるものと思われる。

【0036】また、第5発明では、ポリオール成分には、第1発明において必須としている長鎖ポリエステルポリオールは含有されていない。しかし、短鎖のポリエステルポリオールに比べて、ポリエーテルポリオールとの相溶性に優れる特定のポリエステルポリオールを併用している。そのため、第1発明と同様にエステル系フォームとエーテル系フォームの長所を兼ね備えた軟質フォームが得られ、実用的な防水性を有するスピーカエッジ

を得ることができる。

【0037】本発明では、得られるフォームの強度、硬さ等を向上させるため、第6発明のようにポリマーポリオールを併用することができる。この「ポリマーポリオール」は、ポリエーテルポリオール等に、アクリロニトリル、スチレン等をグラフト重合させたものである。ポリマーポリオールとしては、特に、スチレン成分とアクリロニトリル成分の重量比が、80/20~50/50の範囲にあるものが好ましい。

【0038】また、ポリマーポリオール中の固形分が少ない場合は、得られるフォームの強度、硬さ等を十分に向上させるためには、このポリオールを多量に配合する必要がある。その場合、長鎖ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等、他のポリオールの配合量を減らさざるを得ず、強度と伸びの改良が不十分となる。そのため、ポリマーポリオール中の固形分が、ポリマーポリオールを100重量%とした場合に、30重量%以上であるものが好ましい。このポリマーポリオールは、ポリオールの全量を100重量%とした場合に、30重量%以下程度の量比で使用することが好ましい。

【0039】第1発明では、必須の長鎖ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの他、上記のように、ポリエステルポリエーテルポリオール等の他、2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオール或いはポリマーポリオールなどを併用することができる。しかし、長鎖ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの合計量は、少なくとも全ポリオールの半分量程度以上とすることが好ましい。

【0040】第1発明では、長鎖ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとを併用することにより、実用的な耐湿熱老化性と耐オゾン劣化性とを備えた軟質フォームを得ることができる。また、第5発明でも、特定のポリエーテルポリオールとの相溶性に優れたポリエステルポリオールを用いることにより、第1発明と同様に優れた特性を有する軟質フォームを得ることができる。更に、特に耐オゾン劣化性をより向上させるため、第7発明のように、組成物に特定量の芳香族第2級アミン系化合物を配合することもできる。これによって、より優れた耐オゾン劣化性を有する軟質フォームを得ることができる。

【0041】上記「芳香族第2級アミン系化合物」(以下、2級アミン化合物という。)としては、フェニル-1-ナフチルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、p-(p-トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン、4, 4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、混合ジアリル-p-フェニレンジアミン、オクチル化ジフェニルアミン等が挙げられる。また、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン)、6-エトキシ-1, 2-ジヒドロ-2, 2, 4-

トリメチルキノリン等のアミン-ケトン系の化合物などを使用することもできる。

【0042】これら2級アミン化合物は、ゴム等の老化防止剤などとして使用されているものである。しかし、それら化合物が、ポリウレタンフォームのオゾン劣化を抑制する作用を有することは知られていない。また、ゴムの老化防止剤などとして使用する場合、その配合量は、通常、ゴムに対して数百から数千ppm、高々5000ppm程度である。一方、本発明では、ポリオールに対して1重量部以上、特に3重量部以上、更には5重量部以上と多量に配合する。これをフォームに対する配合量に換算しても、7000ppm以上、特に2重量部、更には3.5重量部以上となる。このように、本発明においては、2級アミン化合物は、その作用、効果が知られていないばかりか、従来の通常の配合量を大きく越えて多量に使用されている。

【0043】上記の2級アミン化合物は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。この化合物の配合量が1重量部未満では、耐オゾン劣化性の向上が十分ではない。また、この配合量が2.5重量部を越える場合は、組成物を反応、硬化させることが難しく、正常なフォームが得られないことがある。2級アミン化合物の配合量は、特に1~10重量部の範囲が好ましい。この配合量であれば、優れた耐オゾン劣化性を備えた軟質フォームが得られ、同時に反応、硬化も容易であり、操作上も何ら問題がなく好ましい。

【0044】また、この2級アミン化合物の配合により、特に耐オゾン劣化性が向上するとともに、耐候性も改善される。しかし、耐候性を更に向上させるためには紫外線吸収剤を添加することが好ましい。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、ヒンダードアミン系等、各種のものを使用することができる。更に、特定のピペリジン系の紫外線吸収剤を用いることもできる。紫外線吸収剤の配合量は、ポリオールを100重量%とした場合に、0.1~3重量%、特に0.5~1.5重量%程度が好ましい。尚、2級アミン化合物と紫外線吸収剤とは、ポリオール成分又はポリイソシアネートに予め添加しておいてもよいし、ポリオール成分とポリイソシアネートとを混合する際に、同時に加えてもよい。

【0045】更に、本発明の軟質フォームでは、第8発明のように、一端又は中間部に炭素数5以上の炭化水素基及び合計数が5以上の炭素原子とヘテロ原子とからなる骨格に水素原子が結合した基(以下、第1発明の場合と同様に「ヘテロ原子含有基」という。)のうちの少なくとも一方を有し、他端に、上記ポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基と反応する1個の活性基、若しくは上記ポリオール成分中のポリオールに含まれる活性水素基と反応する1個の活性基(これら活性基は分子鎖の末端の炭素原子又は該末端の炭素原子の隣の炭素原

子に結合している。)を有する末端単官能性化合物を含有する組成物を使用することもでき、これによってより優れた防水性を有する軟質フォームを得ることができる。

【0046】上記「末端単官能性化合物」の炭化水素基及びヘテロ原子含有基は、直鎖状の基でも分岐した基でもよく、また、飽和基でも不飽和基でもよい。更に、脂肪族基の他、芳香族基、脂環族基或いはこれらの基を含むものであってもよい。末端単官能性化合物は、これら各種の炭化水素基及びヘテロ原子含有基の1種を有するものであってもよいし、2種以上の炭化水素基及びヘテロ原子含有基を有するものの混合物であってもよい。

【0047】また、炭化水素基及びヘテロ原子含有基の炭素数又はヘテロ原子数は6~48、特に8~36程度が好ましく、これらは必要とされる防水性、取り扱い易さ等を勘案して適宜選択すればよい。更に、末端単官能性化合物としては、上記「イソシアネート基若しくは活性水素基と反応する1個の活性基」を有する化合物の1種類を使用してもよいし、各種のものを2種以上併用してもよい。

【0048】上記の末端単官能性化合物とは、複数の分子末端を有する化合物の、該複数の分子末端のうち一つの上に上記活性基が結合していることを意味している。末端以外の中間部は、炭化水素基或いは、-NH-、-O-、-S-、-CO-及び-N(R)- (Rはアルキル基とする。)などのヘテロ原子を含有する基によって構成されている。また、これらの基の両側に結合している炭化水素基及びヘテロ原子含有基のうちの少なくとも一方の炭素数或いは炭素原子とヘテロ原子との合計数が5以上であればよい。

【0049】末端単官能性化合物としては、オクタデシルイソシアネート、ヘキサデシルアミンとオクタデシルアミンとの混合物から誘導されるモノイソシアネート等のモノイソシアネートを使用することができる。また、1-オクタノール、1-デカノール、ラウリルアルコール、オレイルアルコール、その他分岐高級アルコール、及び末端側に-O-、-S-等を有するモノアルコール(例えば、 $\text{ROCH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ 等)等のモノアルコールを用いることもできる。更に、オクチルアミン、ラウリルアミン、オクタデシルアミン及び末端側に-O-、-S-等を有するモノアミン等を例示することができる。尚、末端に水酸基を有するシリコン系整泡剤を、この末端単官能性化合物として兼用することもできる。

【0050】末端単官能性化合物の配合量は、ポリイソシアネートとポリオールとの合計量を100重量部とした場合に、0.1~35重量部、好ましくは0.1~25重量部、特に好ましくは0.3~10重量部の範囲が好適である。配合量は添加する末端単官能性化合物の炭化水素基の炭素数等、或いは官能基の種類、及び主成分であるポリイソシアネート、ポリオールとの反応性の差

等を考慮し、必要とする防水性によって決定される。この配合量が0.1重量部未満であると十分な防水性が得られない。一方、35重量部を越えて多い場合は、フォームの成形そのものが困難となったり、得られるフォームの物性等、本来軟質フォームが有する特性が損なわれたりするため好ましくない。

【0051】末端単官能性化合物の配合により、得られる軟質フォームの防水性は十分優れたものとなる。しかし、この防水性をより向上させるためには、ポリイソシアネート、ポリオール等の主成分も親水性のものより疎水性のものの方が防水効果が大きい。また、フォームの表面積を可能な限り大きくした方が防水効果が大きい。そのため、フォームセルはより細かい方が好ましく、セル数は、50個/25mm以上、特に55個/25mm以上、更には60個/25mm以上とすることが好ましい。このセル数が50個/25mm未満では安定した防水性が得られないことがある。

【0052】尚、末端単官能性化合物は、モノアルコール、モノアミン等はポリオール成分に、モノイソシアネートはポリイソシアネートに予め配合しておけばよい。また、ポリオール成分とポリイソシアネートとを混合する際に、同時に加えてもよい。更に、この末端単官能性化合物は、ポリオール、ポリイソシアネート等に比べて反応性が低いため、ウレタン生成の反応開始後に添加しても、フォーム生成を阻害するようなことはまったくない。

【0053】第9発明のスピーカエッジは、請求項1乃至8のいずれか1項に記載の軟質フォームからなることを特徴とする。

【0054】軟質フォームからなるスピーカエッジを用いたスピーカを、自動車のドアトリム内に設置する場合、雨水等、内部に侵入する水分が問題であることは前記の通りである。このような車載用のスピーカに使用されるスピーカエッジを構成する軟質フォームに要求される防水性の指標は、30mmの水圧において12時間以上、漏水及び透水がないことである。この要求性能を満足するためには、後記の方法によって測定した吸水率が圧縮率50%で10%以下、圧縮率80%で2%以下であり、且つ圧縮成形前の軟質フォーム(厚さ; 10mm)のJIS L1096(A法)によって測定した通気性が0.5~10cc/cm²・秒であって、圧縮成形後のフォームのJIS P8117によって測定した通気度が20秒以上であればよい。

【0055】軟質フォームの吸水率がそれぞれの圧縮率における上限値を越える場合は、防水性が不十分となっており、特に自動車のドアトリム内部に配置されるスピーカのエッジ材として使用することができない。また、軟質フォームを圧縮成形する場合の温度は、フォームの耐熱性からすれば相当な高温であるため、成形を迅速に行う必要がある。そして、成形速度が大きい場合、軟質フォ

ームの通気性が低すぎると、フォーム中の空気がクッション作用をして、成形が難しく、且つ得られるスピーカエッジが変形することがある。この通気性が高すぎる場合は、実用的な範囲を越えて高い率で圧縮しても、通気度が十分に低くならず、防水性が不十分となる。

【0056】本発明の軟質フォームでは、エステル系フォーム及びエーテル系それぞれの短所が抑えられ、それぞれの長所を兼ね備えたフォームとなっている。例えば、エステル系フォームの優れた機械特性及び耐オゾン劣化性と、エーテル系フォームの優れた耐湿熱老化性とを併せ有する軟質フォームを得ることができる。また、使用するポリオールは相溶性が良好であるため、セル膜が必要以上に除去されることなく、且つ比較的低通気性の軟質フォームが得られる。このように本発明では、優れた耐湿熱老化性及び耐オゾン劣化性とを有し、且つ耐久性が非常に高い軟質フォームを得ることができ、特に優れた性能のスピーカエッジを得ることができる。

【0057】

【発明の実施の形態】表1～2（比較例）及び表3～11（実施例）に示すポリイソシアネート、ポリオール、触媒及び整泡剤等からなる組成物を使用し、常法に従って軟質スラブフォームを製造した。各成分の詳細は下記の通りである。尚、実施例25及び27では、ポリエーテルポリオールは後記のポリエステルポリエーテルポリオール（商品名「3P56B」）及びポリマーポリオール（商品名「CP3943」）に含まれている。また、実施例29、31、33、47、49及び51では、ポリエーテルポリオールは後記のポリマーポリオール（商品名「CP3943」）に含まれている。

【0058】(1) ポリオール

a) 商品名「N2200」（日本ポリウレタン株式会社製）：ジエチレングリコー（DEG）及びトリメチロールプロパンと、アジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、水酸基価（OHV）；60

b) 商品名「GP3000」（三洋化成株式会社製）：グリセリンを出発物質としたプロピレンオキサイドベースの3官能のポリエーテルポリオール、OHV；56

c) 商品名「GP2000」（三洋化成株式会社製）：プロピレンオキサイドベースの2官能のポリエーテルポリオール、OHV；56

【0059】d) 商品名「3P56B」（武田薬品工業株式会社製）；商品名「PPG1500」（同社製、ポリエーテルポリオール）に、フタル酸とプロピレングリコールを付加したポリエステルポリエーテルポリオールと、商品名「PPG3000」（同社製、ポリエーテルポリオール）との75/25（重量比）の量比の混合物、OHV；56

【0060】e) 商品名「クラボールP2010」（株式会社クラレ製）：メチルペンタンジオールとアジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV；56

f) 商品名「クラボールF3010」（株式会社クラレ製）：メチルペンタンジオール及びトリメチロールプロパンと、アジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV；56

g) 商品名「クラボールL2010」（株式会社クラレ製）：メチルバレロラクトンを開環重合させたポリエステルポリオール、OHV；56

【0061】h) 商品名「ニューボールF1212-29」（旭電化工業株式会社製）：ヘキサジオールと、アジピン酸及びイソフタル酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV；65

i) 商品名「TA22-221」（日立化成ポリマー株式会社製）：ヘキサジオール及びネオペンチルグリコールと、アジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV；40

j) 商品名「ブラクセル220」（ダイセル化学工業株式会社製）：カプロラクトンを開環重合させたポリエステルポリオール、OHV；56

【0062】k) 商品名「CP3943」（三菱化成ダウ株式会社製）；スチレン成分70重量%とアクリルニトリル30重量%のポリマーポリオール、固形分は42重量%、OHV；28

【0063】l) 商品名「テスラック2458」（日立化成ポリマー株式会社製）：DEGとダイマー酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV；70

l) 商品名「ニューエースF7-67」（旭電化工業株式会社製）：プロピレングリコールとアジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV；56

l) 商品名「TA22-248C」（日立化成ポリマー株式会社製）；1, 3-ブタンジオールとアジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV；112

【0064】(2) ポリイソシアネート；商品名「TDI80」（日本ポリウレタン株式会社製）

(3) 触媒；日本乳化剤株式会社製のアミン系触媒、商品名「LV33」、及び城北化学株式会社製の金属触媒、スタナスオクトエート（SO）

(4) 整泡剤；商品名「L532」、「L520」及び「SZ1919」（いずれも日本ユニカー株式会社製）

(5) 2級アミン化合物；商品名「ノクラックCD」（大内新興化学工業株式会社製）、4, 4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン

(6) 紫外線吸収剤；商品名「サノールLS-744」（三共株式会社製）、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン

【0065】得られた軟質フォームから試片を切り出し、JIS K6401に従って密度（ kg/m^3 ）、25%硬さ（ g/cm^3 ）を、JIS K6402に従ってセル数（個/25mm）を測定した。また、JIS K6301に従って引張強度（ kg/cm^2 ）及び伸び（%）を評価した。更に、JIS L1096（A

法)に従って通気性 ($\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$) を、JIS P 8117 (A法)に従って圧縮成形後の通気度 (秒) を測定した。尚、防水性を評価するための吸水率及び止水性、並びに耐湿熱劣化性、耐オゾン劣化性及び耐候性については、下記の方法によって評価した。

【0066】吸水率； $50 \times 50 \times 20$ (厚さ) mmのフォームを、厚さ方向に圧縮率50%又は80%で圧縮し、この圧縮された試験片を水温23℃で、水面下10 cmの水中に24時間浸漬した時の重量の増加を測定する。この重量増加の割合を、50%圧縮時及び80%圧縮時の試験片の体積を基準とし、百分率を単位として表す。

吸水率 (%) = $\{ \{ \text{浸漬前後の重量変化 (g)} / 50\% \text{又は} 80\% \text{圧縮時の試験片の体積 (cm}^3 \text{)} \} \times 100 \}$

【0067】止水性 (時間) ；内径30 mmのアクリル樹脂製円筒を水平に置き、この上端面に圧縮率1.4倍で圧縮成形された軟質用フォームを乗せ、このフォームの上面に、同じく内径30 mmのアクリル製円筒を下部の円筒と対応する位置に置く。その後、上部円筒の内部に

水深30 mmとなる量の水を入れ、漏水、透水の有無を目視で観察する。軟質フォームの上面と、上部円筒の下部端面との界面からの漏水及びフォームそのものの透水が12時間経過後もまったくないことを目標とする。

【0068】耐湿熱劣化性；温度80℃、相対湿度95%に調湿、調湿された雰囲気中に400、800、1600及び2400時間暴露した時点で、JIS K 6301に従って引張強度を測定する。

耐オゾン劣化性；JIS K 6301のオゾン劣化試験に従って200、400、600及び800時間オゾンに暴露した時点で、JIS K 6301に従って引張強度を測定する。

【0069】耐候性；紫外線ロングライフフェードメータ (スガ試験機株式会社製、型式「FAL-31」) を用いて、ブラックパネル温度63℃で、100、200、300及び400時間紫外線に暴露した時点で、JIS K 6301に従って引張強度を測定する。以上の評価結果を表1～11に併記する。

【0070】

【表1】

表 1

		比 較 例				
		1	2	3	4	5
N2200		100				
GP3000			100	50	75	50
GP2000				50		
3P56B					25	50
TD180		43.4	43.4	43.4	43.4	43.4
インデックス		115	115	115	115	115
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン L592		1.50				
L520			1.20	1.20	1.20	1.20
スタニスオクトート		0.10	0.30	0.30	0.30	0.30
フ ォ ー ム 物 性	密度	36.5	35.9	35.6	35.0	34.6
	25% 硬さ	23.5	14.5	11.5	13.5	12.5
	セル数	50	35	36	40	44
	引張強度	1.55	0.85	0.95	0.90	0.95
	伸び	250	130	180	120	140
	通気性 (L1096)	8.3	121.0	121.0	72.3	48.5
	50% 圧縮吸水率	32.1	33.5		31.2	32.6
	85% 圧縮吸水率	14.2	13.5		15.2	13.2
圧 縮 品 性 物 性	引張強度	24.56	12.35	11.56	12.35	11.35
	伸び	280	80	120	100	120
	通気度 (P8117)	17.5	3 \geq	3 \geq	3 \geq	3 \geq
	止水性	0.5	0.5 \geq			0.5 \geq
	湿熱露露 400hr	6.14	11.73	—	—	10.78
	80℃, 95% 800hr	0	10.50	—	—	9.65
	1600hr		9.26			8.51
	2400hr		8.65			7.95
	ワッ 露露 200hr	18.42	4.32			7.60
	400hr	11.05	0	—	—	4.20
	600hr	6.14				3.41
	800hr	0				1.70
	紫外線露 100hr	13.51	4.32			4.31
	露 200hr	6.14	0	—	—	0
	63℃ 300hr	0				
	400hr					

【0071】

【表2】

表 2

		比 較 例			
		6	7	8	9
GP3000		25		50	25
3P56E		75	100	50	75
TD180		43.4	43.4	47.2	47.2
インデックス		115	115	125	125
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン L520		1.20	1.20	1.20	1.20
スタニスオクトエート		0.30	0.30	0.30	0.30
フ ォ ー ム 物 性	密度	35.5	35.8	35.1	35.0
	25% 硬さ	11.5	10.5	13.5	12.5
	セル数	48	53	46	46
	引張強度	1.10	1.20	1.33	1.36
	伸び	160	170	120	140
	通気性 (L1096)	43.5	28.3	160.0	165.0
	50% 圧縮吸水率	28.5	24.9	27.8	28.7
	85% 圧縮吸水率	13.5	12.6	13.6	14.6
圧 縮 品 物 性 (倍)	引張強度	13.12	10.35	13.85	12.46
	伸び	160	180	120	140
	通気度 (P8117)	3 \geq	3 \geq	3 \geq	3 \geq
	止水性		0.5 \geq		
	湿熱暴露 400hr		9.83		
	80℃, 95% 800hr	—	8.80	—	—
	1600hr		7.76		
	2400hr		7.25		
	イソソ 暴露 200hr		6.93		
	400hr	—	3.83	—	—
	600hr		3.11		
	800hr		1.55		
	紫外線暴露 100hr		4.14		
	露 200hr	—	0	—	—
	63℃ 300hr				
	400hr				

【0072】

【表3】

表 3

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
GP3000		50	75	50	75	50	75
クラブ-Ⅱ P2010		50	25				
クラブ-Ⅱ F3010				50	25		
クラブ-Ⅱ L2010						50	25
TD180		41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5
インテックス		110	110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン L520		1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
スタナスオクトート		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
フ ォ ー ム 物 性	密度	34.5	35.6	35.6	35.0	34.6	35.5
	25% 硬さ	19.5	17.5	20.5	16.5	17.5	15.7
	セル数	55	54	56	55	53	50
	引張強度	1.55	1.25	1.82	1.65	1.35	1.25
	伸び	250	180	180	140	180	180
	通気性 (L1096)	3.2	9.5	3.0	6.5	6.1	5.6
	50% 圧縮吸水率	28.6	28.5	24.6	28.7	28.7	28.6
	85% 圧縮吸水率	13.2	13.0	12.5	12.1	13.0	13.0
圧 縮 品 物 性	引張強度	19.55	17.65	22.65	21.55	15.30	14.55
	伸び	180	160	220	210	180	160
	通気度 (P8117)	150.5	3.5	135.0	36.0	43.0	65.0
	止水性	2 \geq	0.5 \geq			0.5	
	湿熱暴露 400hr	17.12	17.12	21.06	20.47	14.69	13.68
	80℃, 95% 800hr	15.71	15.71	18.57	18.75	12.62	12.37
	1600hr	14.12	14.12	16.76	16.16	11.63	10.19
	2400hr	13.59	13.59	14.04	14.55	9.95	9.46
	ワッ 暴露 200hr	12.00	12.00	15.86	14.87	11.48	9.46
	400hr	7.24	7.24	9.74	9.16	7.04	5.82
	600hr	4.41	4.41	6.12	4.96	3.83	2.91
	800hr	1.94	1.94	2.27	1.94	1.30	1.46
	紫外線暴露 100hr	6.53	6.53	8.83	8.30	6.12	5.09
	露 200hr	0	0	0	0	0	0
	63℃ 300hr						
	400hr						

[0 0 7 3]

[表 4]

表 4

	実 施 例					
	7	8	9	10	11	12
GP3000	50	75	50	75	50	75
ニューボ-ルF1212-29			50	25		
TA22-221					50	25
プラケ-ル220	50	25		25		
TD180	41.5	41.5	41.9	41.9	40.1	40.8
インデックス	110	110	110	110	110	110
LV33	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン L520	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
スチラスオクテ-ト	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
密度	35.8	35.1	35.0	36.5	35.9	35.6
フ 25% 硬さ	16.8	15.4	17.6	19.5	18.9	16.3
ォ セル数	58	56	56	56	55	36
ィ 引張強度	1.85	1.45	1.75	1.76	2.15	1.73
ム 伸び	190	150	170	200	200	190
物 通気性 (L1096)	4.5	4.6	3.2	1.3	2.6	1.8
性 50% 圧縮吸水率	28.6	27.3	28.5	26.5	27.5	27.2
	85% 圧縮吸水率	10.5	15.1	13.5	13.1	14.2
	引張強度	23.56	22.34	19.56	19.45	22.35
	伸び	230	190	230	260	200
	通気度 (P8117)	73.5	69.0	180.5	360.5	245.5
	止水性			2	3	3
圧 湿熱暴露 400hr	22.38	21.67	18.78	18.48	21.46	17.35
縮 80℃, 95% 800hr	20.03	19.88	16.14	16.92	18.44	15.69
品 1600hr	17.67	17.87	14.87	14.59	16.99	12.92
(2400hr	16.49	17.20	12.71	13.13	14.53	12.00
鉛 曝露 200hr	16.73	15.19	14.67	13.42	16.76	12.00
物 400hr	9.90	9.16	9.00	8.27	10.28	7.38
性 600hr	6.83	5.59	4.89	4.47	5.59	3.69
	800hr	2.59	2.46	1.75	1.90	1.85
	紫外線暴露 100hr	8.72	8.27	7.82	7.49	8.94
	露 200hr	0	0	0	0	0
	63℃ 300hr					
	400hr					

【0074】

【表5】

表 5

		13	14	15	16	17
GP3000		25	50	25	50	25
クラホ-L P2010		50	25			
クラホ-L F3010				50	25	
クラホ-L L2010						50
3P56B		25	25	25	25	25
TD180		41.5	41.5	41.5	41.5	41.5
インデックス		110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン L520		1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
スチラスイッチ		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
フ ォ ー ム 物 性	密度	34.8	34.6	35.3	35.1	35.4
	25% 硬さ	18.6	18.0	21.5	20.5	17.0
	セル数	60	64	68	63	56
	引張強度	1.60	1.55	2.10	1.90	1.42
	伸び	260	230	230	210	180
	通気性 (L1096)	5.6	4.6	1.2	3.5	3.4
	50% 圧縮吸水率	26.5	26.9	28.6	28.6	29.1
	85% 圧縮吸水率	12.9	15.1	13.5	13.4	14.1
圧 縮 品 物 性	引張強度	19.55	17.85	23.34	21.75	17.55
	伸び	260	220	230	210	170
	通気度 (P8117)	58.5	65.0	480.5	120.0	145.5
	止水性	3				
	湿熱暴露 400hr	18.57	17.31	21.71	20.66	16.85
	80℃, 95% 800hr	16.62	15.89	19.14	18.92	14.48
	1600hr	14.66	14.28	17.27	16.31	13.34
	2400hr	13.69	13.74	14.47	14.68	11.41
	オゾン暴露 200hr	13.88	12.14	16.34	15.01	13.16
	400hr	8.21	7.32	10.04	9.24	8.07
	600hr	5.67	4.46	6.30	5.00	4.39
	800hr	2.15	1.96	2.33	1.96	1.49
	紫外線暴露 100hr	7.23	6.60	9.10	8.37	7.02
	露 200hr	0	0	0	0	0
	63℃ 300hr					
	400hr					

【0075】

【表6】

表 6

		実 施 例				
		18	19	20	21	22
GP3000		50	25	50	25	50
クラム-L 2010		25				
ニュー-F F1212-29			50	25		
TA22-221					50	25
3P56B		25	25	25	25	25
TD180		41.5	41.9	41.7	40.1	40.1
インデックス		110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン L520		1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
スタナオクテート		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
フ ★ I ム 物 性	密度	35.3	36.4	35.2	35.6	35.7
	25% 硬さ	14.0	17.8	15.6	17.5	15.4
	セル数	56	65	65	62	58
	引張強度	1.25	1.93	1.76	1.85	1.82
	伸び	160	220	200	220	190
	通気性 (L1096)	2.6	2.3	5.6	4.3	5.1
	50% 圧縮吸水率	25.9	28.7	29.6	28.1	28.5
	85% 圧縮吸水率	13.9	14.6	13.0	14.2	15.1
	引張強度	16.55	22.32	18.65	21.58	17.32
	伸び	170	260	240	220	200
圧 縮 品 (倍) 物 性	通気度 (P8117)	55.0	38.5	19.5	25.0	24.5
	湿熱暴露 400hr	15.56	21.43	17.53	20.50	16.80
	80℃, 95% 800hr	14.07	18.41	15.85	18.34	15.41
	1600hr	11.59	16.96	13.06	16.19	13.86
	2400hr	10.76	14.51	12.12	15.11	13.34
	オゾン暴露 200hr	10.76	16.74	12.12	15.32	11.78
	400hr	6.62	10.27	7.46	9.06	7.10
	600hr	3.31	5.58	3.73	6.26	4.33
	800hr	1.66	1.90	1.87	2.37	1.91
	紫外線暴露 100hr	5.79	8.93	6.53	7.98	6.41
	露 200hr	0	0	0	0	0
	63℃ 300hr					
	400hr					

[0 0 7 6]

[表 7]

表 7

		実 施 例						
		23	24	25	26	27	28	29
GP3000		25	37.5		12.5		12.5	
CP3943		25	25	25	25	30	25	25
クレーン P3010		25	25	50	50	50	50	50
3P56B		25	12.5	25	12.5	20		
ニューエースP7-67							12.5	25
TD180		40.3	40.3	40.3	40.3	40.1	40.3	40.3
インダックス		110	110	110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン L520		1.20	1.20					
SZ1919				1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
スチラスコート		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
フ ォ ー ム 物 性	密度	35.6	35.3	34.8	35.2	35.6	35.6	34.9
	25% 硬さ	23.5	16.8	20.5	18.5	20.5	17.8	16.8
	セル数	64	58	65	58	65	60	55
	引張強度	2.13	1.68	2.03	1.86	2.23	1.93	1.68
	伸び	190	180	220	200	230	210	190
	通気性 (L1096)	3.5	5.6	5.6	4.5	2.1	1.0	0.5
	50% 圧縮吸水率	27.5	29.4	5.6	6.5	5.3	5.6	7.5
	85% 圧縮吸水率	12.9	12.9	1.8	1.5	1.1	1.3	1.8
圧 縮 品 性 物 性	引張強度	26.43	23.65	25.84	25.96	25.57	28.56	22.87
	伸び	230	220	220	230	180	260	220
	通気度 (P8117)	31.0	24.5	21.0	32.5	47.0	330.0	460.0
	止水性			24	24	24	72≥	72≥
	湿熱暴露 400hr	25.37	22.23	24.55	25.18	24.04	27.42	21.50
	80℃, 95% 800hr	21.80	20.10	21.96	23.10	21.73	23.56	19.44
	1600hr	20.09	16.56	19.38	20.77	17.90	21.71	16.01
	2400hr	17.18	15.37	18.09	19.99	16.62	18.56	14.87
	オゾン暴露 200hr	19.82	15.37	18.35	17.65	16.62	21.42	14.87
	400hr	12.16	9.46	10.85	10.64	10.23	13.14	9.15
	600hr	6.61	4.73	7.49	6.49	5.11	7.14	4.57
	800hr	2.25	2.37	2.84	2.86	2.56	2.43	2.29
	紫外線暴露 100hr	10.57	8.28	9.56	9.61	8.95	11.42	8.00
	露 200hr	0	0	0	0	0	0	0
	63℃ 300hr							
	400hr							

[0 0 7 7]

[表 8]

表 8

		実 施 例						
		30	31	32	33	34	35	36
GP3000		12.5		12.5		25	25	25
CP3943		25	25	25	25	25	25	25
クラーメル P3010		50	50	50	50	25	25	25
ニューエスJF7-67						25		
TA22-248C		12.5	25				25	
テスラック2458				12.5	25			25
TD180		41.5	43.9	40.6	42.1	40.3	40.3	40.9
インデックス		110	110	110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン S21919		1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
スチラスカフト		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
フ ォ ー ム 物 性	密度	34.3	35.7	35.6	34.6	34.8	35.2	34.6
	25% 硬さ	18.0	17.4	20.5	17.3	18.0	18.0	20.5
	セル数	56	50	64	58	55	58	56
	引張強度	1.85	1.82	1.95	1.68	1.75	1.65	1.82
	伸び	200	190	190	180	200	200	180
	透気性 (0.1096)	1.4	2.1	1.3	1.6	1.2	1.5	0.7
	50% 圧縮吸水率	8.5	7.5	7.5	8.1	6.5	4.5	5.3
	85% 圧縮吸水率	2.8	1.5	1.4	1.4	1.8	0.9	1.1
圧 縮 品 性 物 性	引張強度	27.55	24.75	26.89	27.45	27.45	24.75	24.95
	伸び	220	260	240	260	250	220	260
	透気性 (P8117)	520.0	245.0	295.0	335.0	325.0	310.0	450.0
	止水性	72≦	72≦	72≦	72≦	72≦	72≦	72≦
	湿熱暴露 400hr	26.17	24.01	25.81	25.80	26.08	24.01	23.45
	80℃, 95% 800hr	23.42	22.03	22.18	23.33	23.33	22.03	21.21
	1600hr	20.66	19.80	20.44	19.22	20.59	19.80	17.47
	2400hr	19.29	19.06	17.48	17.84	19.22	19.06	16.22
	紫外線 200hr	19.56	16.83	20.17	17.84	19.49	16.83	16.22
	400hr	11.57	10.15	12.37	10.98	11.53	10.15	9.98
	600hr	7.99	6.19	6.72	5.49	7.96	6.19	4.99
	800hr	3.03	2.72	2.29	2.75	3.02	2.72	2.50
	紫外線 100hr	10.19	9.16	10.76	9.61	10.16	9.16	8.73
	露 200hr	0	0	0	0	0	0	0
	63℃ 300hr							
	400hr							

[0078]

【表9】

表 9

		実 施 例					
		37	38	39	40	41	42
GP3000		25	50	25	50	25	50
CP3943		25	25	25	25	25	25
クレーン P2010		50	25				
クレーン F3010				50	25		
クレーン 220						50	25
T0180		40.3	40.3	40.3	40.3	40.3	40.3
インテックス		110	110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン S21919		1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
スチラスチート		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
クラック CD		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
サノール LS744		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
フ ★ I ム 物 性	密度	36.5	35.9	35.2	34.9	35.4	36.0
	25% 硬さ	22.9	18.6	21.6	18.5	23.5	21.0
	セル数	60	59	64	61	65	59
	引張強度	2.23	1.85	2.20	1.91	2.35	1.97
	伸び	260	220	220	230	250	215
	透気性 (L1096)	0.8	1.1	1.3	1.1	0.8	0.8
	50% 圧縮吸水率	5.9	6.8	5.8	4.8	7.5	4.5
	85% 圧縮吸水率	1.5	1.4	1.1	1.2	1.4	1.2
	引張強度	28.61	25.46	28.15	23.50	27.20	28.00
	伸び	250	220	230	260	250	210
圧 縮 品 性 (倍)	透気度 (P8117)	365.0	425.0	600.0	250.0	365.0	325.0
	止水性	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤
	湿熱暴露 400hr	26.32	23.68	25.62	22.09	25.30	25.76
	80℃, 95% 800hr	24.03	21.64	23.65	20.45	23.12	23.52
	1600hr	21.46	19.60	21.83	17.86	20.94	21.00
	2400hr	19.17	16.80	19.14	15.04	17.95	18.76
	オゾン暴露 200hr	24.60	20.11	21.39	18.80	21.94	20.46
	400hr	17.57	15.79	17.73	14.10	18.26	16.92
	600hr	13.53	11.46	13.04	10.81	13.19	12.04
	800hr	10.42	10.69	12.17	9.99	8.84	10.14
	紫外線露 100hr	25.46	21.64	23.93	19.98	23.12	24.92
	露 200hr	21.46	18.33	20.27	16.92	19.58	21.00
	63℃ 300hr	7.15	7.13	6.47	6.58	7.62	7.00
	400hr	0	0	0	0	0	0

【0079】

【表10】

表 10

		実 施 例					
		43	44	45	46	47	48
GP3000		25	50	25	12.5		12.5
CP3943		25	25	25	25	25	25
ケボ-Ⅱ F3010					50	50	50
ニ-キ-Ⅱ F1212-29		50	25				
TA22-221				50			
ニ-キ-Ⅱ F7-67					12.5	25	
TA22-248C							12.5
TD180		41.1	40.7	39.0	40.3	40.3	41.5
インテックス		110	110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン SZ1919		1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
メタセキエート		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
メタカ CO		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
サノール LS744		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
フ ォ ー ム 物 性	密度	34.8	34.9	35.1	37.6	36.8	37.2
	25% 硬さ	20.1	18.5	21.5	16.8	15.6	17.1
	セル数	55	58	62	60	59	56
	引張強度	2.35	1.79	2.15	1.88	1.75	1.76
	伸び	250	200	230	230	200	210
	通気性 (0.1096)	0.9	0.7	0.5	0.8	1.1	1.3
	50% 圧縮吸水率	3.9	3.4	5.3	5.9	6.8	5.8
	85% 圧縮吸水率	0.8	0.7	1.1	1.5	1.4	1.1
圧 縮 品 性 物 性	引張強度	27.35	27.50	26.50	28.61	23.75	28.15
	伸び	250	220	260	250	220	230
	透気度 (P8117)	350.0	315.0	450.0	370.0	500.0	660.0
	止水性	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤
	湿熱曝露 400hr	24.89	25.58	24.38	26.32	22.09	25.62
	80℃, 95% 800hr	22.97	23.38	22.26	24.03	20.19	23.65
	1600hr	20.24	21.18	19.88	21.46	18.29	20.83
	2400hr	18.60	18.15	17.76	19.17	15.68	19.14
	外気曝露 200hr	21.42	22.18	21.19	22.77	17.97	22.70
	400hr	15.44	17.18	16.54	17.29	13.02	18.16
	600hr	12.40	12.75	12.27	15.16	11.01	16.70
	800hr	10.19	8.94	9.33	11.50	7.72	9.15
	紫外線曝露 100hr	23.25	23.38	23.59	25.46	20.19	23.93
	露 200hr	19.69	19.80	19.88	21.46	17.10	20.27
	63℃ 300hr	6.29	7.70	6.63	7.15	6.65	6.47
	400hr	0	0	0	0	0	0

【 0 0 8 0 】

【表 1 1】

表 11

		実 施 例					
		49	50	51	52	53	54
GP3000			12.5		25	25	25
CP3943		25	25	25	25	25	25
クマール F3010		50	50	50	25	25	25
ニューエスF7-67					25		
TA22-248C		25				25	
スラック2458			12.5	25			25
T0180		40.9	40.6	40.9	40.3	40.3	42.7
インダックス		110	110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン SZ1919		1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
スチレン/ブチル		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
クラック CD		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
サナール LS744		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
フ ォ ー ム 物 性	密度	38.2	37.9	38.9	34.8	38.2	38.6
	25% 硬さ	16.5	20.5	17.2	17.5	16.5	19.6
	セル数	61	65	59	55	58	62
	引張強度	1.82	1.90	1.73	1.86	1.79	1.82
	伸び	200	200	190	200	200	230
	透気性 (0.1096)	1.1	0.8	0.8	0.9	0.7	0.5
	50% 圧縮吸水率	4.8	7.5	4.5	3.9	3.4	5.3
	85% 圧縮吸水率	1.2	1.4	1.2	0.8	0.7	1.1
圧 縮 品 物 性	引張強度	25.25	27.15	28.00	27.35	25.25	26.10
	伸び	260	240	260	250	220	260
	透気度 (P8117)	240.0	350.0	315.0	330.0	300.0	470.0
	止水性	72≥	72≥	72≥	72≥	72≥	72≥
	湿熱暴露 400hr	23.74	25.25	25.76	24.89	23.48	24.01
	80℃, 95% 800hr	21.97	23.08	23.52	22.97	21.45	21.92
	1600hr	19.19	20.91	21.00	20.24	19.44	19.58
	2400hr	16.16	17.92	18.76	18.60	16.67	17.49
	オゾン暴露 200hr	20.12	21.62	21.86	23.66	20.35	20.78
	400hr	16.02	16.96	16.64	17.08	15.27	16.29
	600hr	13.43	13.40	12.19	12.40	12.71	12.08
	800hr	9.15	8.82	10.70	9.37	10.73	9.19
	紫外線暴露 100hr	21.46	23.08	24.92	23.25	21.46	23.23
	露 200hr	18.18	19.55	21.00	19.69	18.18	19.58
	63℃ 300hr	7.07	7.60	7.00	6.29	7.07	6.53
	400hr	0	0	0	0	0	0

【0081】表1及び表2の結果によれば、比較例1のエステル系フォームでは、圧縮品の初期の引張強度、伸びに優れ、耐オゾン劣化性も比較的良好であるが、耐湿熱老化性は劣っていることが分かる。一方、比較例2のエーテル系フォームでは、耐湿熱老化性は良好であるものの、圧縮品の強度、伸びは小さく、耐オゾン劣化性も劣っていることが分かる。また、2種類のポリエーテル

【0082】一方、表3～4の結果によれば、長鎖ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとを併用した実施例1～12では、フォームの強度、伸びが相当

に向上し、耐湿熱老化性及び耐オゾン劣化性もかなり改善される。この改善の程度は長鎖ポリエステルポリオールの種類によるが、特に、実施例3、4、また、実施例7、8などでは、強度はエステル系フォームと同程度となり、耐湿熱老化性及び耐オゾン劣化性も大きく向上していることが分かる。

【0083】尚、図1に、比較例1及び2と、実施例3及び4の軟質フォームの耐湿熱老化性の結果をグラフにして表す。この図1によっても、実施例3及び4のフォームでは、初期強度はエーテル系フォームを相当に上回り、しかも耐湿熱老化性もエーテル系フォームと同様に優れていることが分かる。

【0084】また、表5～6の結果によれば、ポリエステルポリエーテルポリオールを25重量%併用した実施例13～22では、実施例1～12と比べて、強度、伸び及び耐オゾン劣化性等に大きな差異はない。しかし、長鎖ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオール

との相溶性は向上し、混合後、放置しても分離することなく、より安定した反応が可能となる。更に、表 7～8 の結果によれば、第 6 発明に対応する実施例 23～36 では、ポリマーポリオールを 25～30 重量%配合することにより、長鎖ポリエステルポリオールの種類によらず、圧縮成形後の強度が大きく向上することが分かる。

【0085】更に、表 9～11 の結果によれば、第 7 及び第 8 発明に対応する実施例 37～54 では、強度が非常に大きく、耐オゾン劣化性及び耐湿熱老化性が著しく改善されていることが分かる。また、紫外線吸収剤の添加により耐候性にもかなりの改良がみられる。

【0086】尚、図 2 に、比較例 1 及び 2 と、実施例 3、4 及び実施例 39、40 のフォームの耐オゾン劣化性の結果をグラフにして表す。この図 2 によっても、実施例 3、4 のフォームでは、初期強度はエステル系フォームと同等になり、耐オゾン劣化性もエステル系フォームと同様に優れていることが分かる。また、実施例 39、40 のフォームでは、初期強度はエステル系フォームと同等又はそれ以上となり、耐オゾン劣化性もエステル系フォームを上回っていることが分かる。

【0087】更に、図 3 に、比較例 1 及び 2 と、実施例 3、4 及び実施例 39、40 のフォームの耐候性の結果をグラフにして表す。この図 3 によれば、実施例 3、4

のフォームでは、耐候性はエステル系フォームよりは劣るものの、エーテル系フォームに比べればかなり改善される。また、実施例 30、40 のフォームでは、その耐候性は、エステル系フォームを大きく上回っていることが分かる。

【0088】また、実施例 37～54 では、第 8 発明に対応した末端単官能性化合物（この場合、整泡剤であるシリコン S Z 1919 が末端単官能性化合物として作用する。）が使用されている。そのため、フォームの通気性及び圧縮吸水率が大きく低下し、圧縮品の通気度も非常に低通気性で好ましい範囲となり、いずれの実施例においても、止水性が 72 時間以上と、非常に止水性に優れた軟質フォームが得られることが分かる。

【0089】この通気性及び通気度については、表 12 のように、圧縮前の通気性が、特に実施例 40 のように適度な範囲にあることが好ましい。比較例 1 の場合もこの通気性、通気度についてはよい結果となっているが、比較例 2 のように通気性が非常に大きい場合は、圧縮後の通気度も圧縮率によらず大きすぎ（ほとんどの場合、通気度 3 秒以下、数値が小さいほど通気し易い。）、エアシール性、止水性に劣ったフォームとなる。

【0090】

【表 12】

表 12

		比較例 1	比較例 2	実施例 40
圧縮前 (JIS L1096)		8.3	121	1.1
圧縮後	厚さ 5→0.5mm (10倍)	3 ≧	3 ≧	92.0
	厚さ 6→0.5mm (12倍)	5.5	3 ≧	134.0
	厚さ 7→0.5mm (14倍)	17.5	3 ≧	275.0
	厚さ 8→0.5mm (16倍)	65.0	3 ≧	325.0
	厚さ 9→0.5mm (18倍)	115.0	3 ≧	485.0
	厚さ 10→0.5mm (20倍)	265.0	5.3	720.0

(圧縮後の測定法は JIS P8117)

【0091】尚、各比較例では、セル数は 50 個/25 mm 以下の場合もあり、フォームセルは比較的大きい。一方、各実施例では、セル数は 50 個/25 mm 以上、多くの例で 55 個/25 mm 以上であり、特にポリエステルポリエーテルポリオール、ポリマーポリオールを併

用した場合は、60 個/25 mm 以上であることが多く、フォームセルは比較的小さい。この点からも、本発明の軟質フォームを使用すれば、安定した止水性を有するスピーカエッジが得られ易いことが分かる。

【0092】

【発明の効果】第1発明によれば、ポリオールとして、特定の、ポリエーテルポリオールとの相溶性のよいポリエステルポリオールと、ポリエーテルポリオールとを併用することにより、耐湿熱老化性及び耐オゾン劣化性が相当に改善された軟質フォームを得ることができる。また、第3発明のポリエステルポリエーテルポリオール等、第4発明の2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールを併用することにより、上記の特定のポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの相溶性を更に向上させることができる。

【0093】更に、第5発明では、第3発明及び第4発明の特定のポリエステルポリオールを使用することにより、第1発明と同様の優れた特性を有する軟質フォームを得ることができる。尚、第6発明のようにポリマーポリオールを併用することにより、より強度の大きなフォームが得られる。また、第7発明によれば、特定の2級

アミン化合物を使用することにより、フォームの耐オゾン劣化性を改善することができる。更に、第8発明によれば、特定の末端単官能性化合物を配合することにより、吸水率、通気性を大きく低下させ、適度な通気度を有するフォームとすることができる。また、第9発明では、これら第1～8発明の特定の軟質フォームを用いることにより、特に止水性、耐候性などに優れたスピーカエッジを得ることができる。

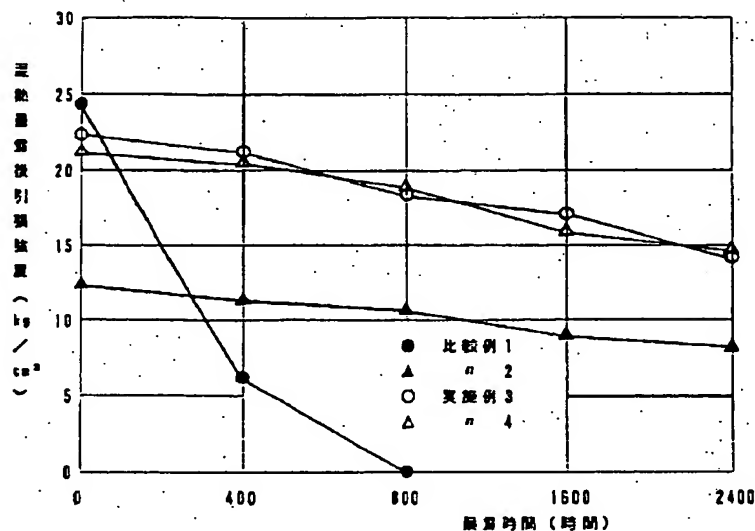
【図面の簡単な説明】

10 【図1】比較例1、2及び実施例3、4の軟質フォームの耐湿熱老化性を表すグラフである。

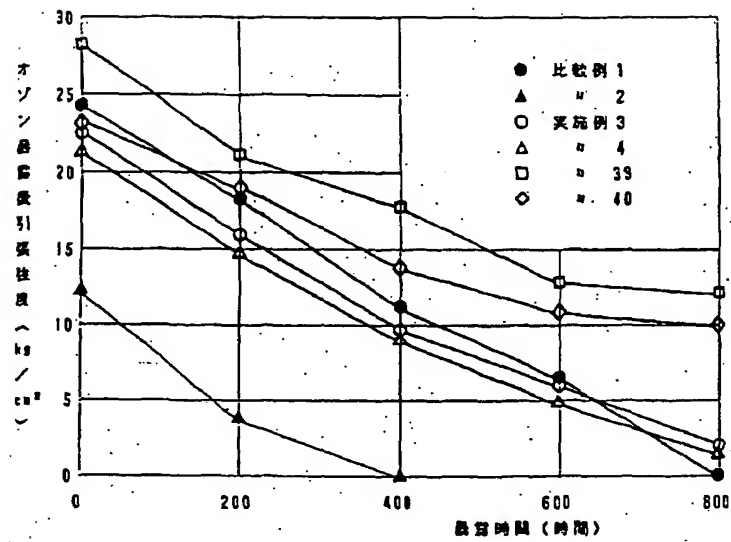
【図2】比較例1、2及び実施例3、4、39、40の軟質フォームの耐オゾン劣化性を表すグラフである。

【図3】比較例1、2及び実施例3、4、39、40の軟質フォームの耐候性を表すグラフである。

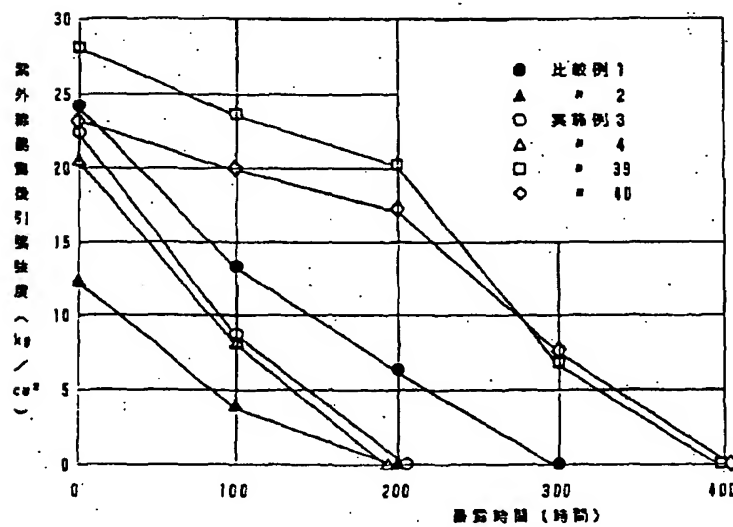
【図1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

C 0 8 G 101:00)

C 0 8 L 75:04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 加藤 健一

愛知県安城市今池町 3 丁目 1 番 36 号 株式
会社イノアックコーポレーション安城事業
所内

(72)発明者 近藤 敏

愛知県安城市今池町 3 丁目 1 番 36 号 株式
会社イノアックコーポレーション安城事業
所内